



TITLE:

Nucleation Theory

AUTHOR(S):

川村, 清

CITATION:

川村, 清. Nucleation Theory. 物性研究 1974, 21(5): H11-H13

ISSUE DATE:

1974-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88730>

RIGHT:

Nucleation Theory

広大理 川村 清

私が研究会で行なった報告は、核生成 (nucleation) に関する若干の理論のレビューであって、ことさらここに報告すべきものでもないと思う。したがって、ここに再録するのはやめにして、この方面の文献のリストを作ることにしよう。ただし、浅学の徒であるから、十分なリストとはならないと思うが、少なくとも必要条件にはなっていると思う。

1. 圧力 P の過飽和気体中に半径 r の液滴が浮いていて、気相-液相の熱平衡が成立するとき、Kelvin の関係式

$$\log \frac{P}{P_{\infty}} = \frac{2\sigma}{r} \frac{v_l}{k_B T} \quad (1)$$

が成り立つことは、よく知られている。このような界面の存在する場合の熱力学は、Gibbs にさかのぼらなくとも

R. Defay, I. Prigogine and A. Bellemans ; Surface Tension and Adsorption (Longmans, Green & Co. Ltd., 1966, translated by D. H. Everett) に詳しく書いてある。

2. このような液滴は、熱平衡状態でもゆらぎによって存在するし、過飽和気体中で (1) を r について解いたものを r_c とするとき、 $r > r_c$ の液滴が成長をはじめめる。この Kinetics も古い話だが、

R. Becker und W. Döring ; Ann Physik 24 (1935), 719 で一応完成する。この理論をもう少しスマートに書き直したものは、

J. Frenkel ; Kinetic Theory of Liquids (Dover Publications, Inc., New York, 1955)

に見られる。比較的新しいものとしては、

D. Turnbull ; Phase Changes in "Solid State Physics" ed. F. Seitz and D. Turnbull, vol 3, (Academic Press Inc., New York)

や

川村 清

J. Feder, K. C. Russell, J. Lothe, and G. M. Pound ; Advan. Phys.

15 (1966), 111

にも見られる。ただし、後二者を筆者が知ったのは偶然のことであって、あまり引用していないようである。

3. 上述の半径 r_c の液滴と過飽和気体とのつり合いは、不安定平衡にあるのであって、 $r > r_c$ の液滴は成長し、 $r < r_c$ の液滴は消滅してしまう。このことは、気体から半径 r の液滴を作るに必要な自由エネルギーの増分 $\Delta G(r)$ が $r = r_c$ で極大になるということによって表わされる。凝縮相微粒子ができるためには、このポテンシャル・バリアーを越えなくてはならないから、その生成速度 I は、

$$I \propto \exp[-\Delta G(r_c)/kT] \quad (2)$$

となる。これが Becker-Doring の結論の一部である。ところで、B-D 理論では、 $\Delta G(r)$ には、液滴が Brown 運動をしているということがあらわには考慮されていない。その寄与を上式の指数関数につけ加えると、指数関数の中に $-45kT$ という項が加わり、 I は、 10^{17} 倍になると言い出したのが

J. Lothe and G. M. Pound ; J. Chem. Phys. 36 (1962), 2080

である。この論争は、その後白熱的になったが、

H. Reiss ; J. Stat. Phys. 2 (1970), 83

R. Kikuchi ; J. Stat. Phys. 3 (1971), 331

で終止符が打たれたと思っている人とそうでない人がいるらしい。川崎恭治氏によると、最近もどこかの会議でこの論争があったらしい。

4. そんな大きな因子は、実験で判定できるだろうと思われるが、実は、(z) の表式の $\Delta G(r)$ には、体積に比例する部分と表面積に比例する部分があるのみで、有限系にもかかわらず粒子数についての低次の項が取りこまれていない。見方を変えれば、表面張力は大きさに依存するはずで、この依存性がわからない。この不確定な項が指数関数の中にあるから始末に困る。

5. 凝縮過程の実験については、(i) expansion-chamber 法 (Wilson の霧箱)、(ii) diffusion-chamber 法、(iii) vapor-jet の方法 (飛行機雲に似ている) がある。それぞれの元祖は、

C. T. R. Wilson ; Phil. Trans. Roy. Soc. 192 (1899), 403

C. T. O'konski and W. I. Higuchi ; J. Phys. Chem. 60 (1956), 1598

A. Langsclorf ; Rev. Sci. Instruments 10 (1939), 91

らしい。最近読んだものは、どちらも(Ⅲ)に属するもので

P. P. Wegner, J. A. Clumpner, and B. J. C. Wu ; Phys. Fluids

15 (1972), 1869

森 康夫, 河田治男 ; 日本機械学会誌 72 (1969), 374

である。

6. B-D理論は、微粒子の分布関数についてのマスター方程式に基づいて、その定常解を求めたものである。時間に依存した解については、解析的に解かれたものではなく、数値解として私の知っているものは、

W. G. Cowitney ; J. Chem. Phys. 36 (1962), 2009

のみである。これは、100元の連立微分方程式を解いたもので、数値解を求めることがいかに大変かがわかる。

有限系の自由エネルギーの大きさ依存性等について統計力学に立ち戻った議論も多数あるし、核生成理論の応用も盛んである。今日的な意味では、こちらの方がおもしろいが、紙数も尽きたので、ここでおわりたい。